

Komputasi Data Isotermal Reaksi Pertukaran Ion

¹Sumarbagiono, ²Thamzil Las*, ¹Husen Zamroni, ³Ayudhya SMM

¹⁾ Pusat Teknologi Limbah Radioaktif (PTLR) Badan Tenaga Nuklir Nasional
Pasar Jum'at Jakarta Selatan

²⁾Program Studi Kimia FST UIN Syarif Hidayullah Jakarta

³⁾Badan Meteorologi Klimatologi dan Geofisika Jakarta

Abstrak

Sebagian besar data penelitian yang masih bersifat teknis perlu dievaluasi lebih lanjut dengan menggunakan metode komputasi Data Isotermal Reaksi Pertukaran Ion dalam proses penyerapan logam berat dan radionukleotida oleh material sorben dari limbah cair. Melalui perhitungan Konstanta Kesetimbangan (K_a) dan Kuotisi Kielland diperoleh nilai entropi dan entalpi yang dapat digunakan untuk mengetahui selektifitas unsur yang teradsorpsi dalam zeolit. Program Kielland dengan menggunakan Delphi 5 dapat digunakan secara praktis oleh para peneliti untuk menganalisa data isothermal pertukaran ion dari reaksi kesetimbangan dengan menghasilkan data yang lebih baik.

Kata Kunci : Komputasi, Data Isotermal, Reaksi Pertukaran Ion

Abstract

Most of experiment data are in raw data, which is need to analyses through the data reduction of computer for isotherms data of ion exchange in the process of separation of trace element and radionuclides from liquid wastes. The calculation of equilibrium constants, Kielland quotient, K_c and Gibbs energy are reached to calculated the entropy and enthalpy which is useful to identify the selectivities of element onto the zeolite. The program of computer using Delphi 5, are used for evaluate these isothermal data with good result and practicable to the researcher.

Keywords : Computation, Isothermal Data, Ion exchange

1. PENDAHULUAN

Zeolit adalah material penukar ion (*ion-exchange properties*) disebabkan atom Al ⁺³ tersubstitusi oleh atom Si ⁺⁴. Muatan negatif pada atom Al ini dapat dinetralkan pada proses pertukaran ion dengan kation alkali, alkali tanah dan logam berat misalnya, Na, K, Ca, Mg, Pb, Ni, dan sebagainya (1,2).

Pada proses pertukaran ion pada zeolit, reaksi terjadi secara reversibel dalam fase cair dengan material zeolit pada fase padat dan reaksi ini terjadi sesuai dengan stoikiometri reaksi pertukaran kation.

Mekanisme reaksi pertukaran ion dari zeolit, dapat dipelajari melalui reaksi

kesetimbangan dengan menentukan selektivitas, Energy Gibbs, entalpi dan entropi

Untuk itu dilakukan pengolahan data isothermal dari suatu reaksi pertukaran ion dari dua fase, cair dan padat dengan menggunakan berbagai konstanta termodinamika melalui persamaan yang telah didapatkan oleh Guggenheim dan Glueckauf diantaranya dengan menghitung konstanta kesetimbangan (K_a) suatu reaksi pertukaran ion dalam fase cair.

Oleh sebab itu perlu dilakukan evaluasi dan perhitungan K_a dari data isothermal yang diperoleh dari percobaan terdahulu.

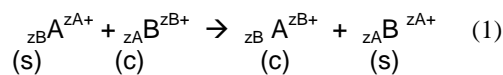
Nilai K_a yang telah dikoreksi dengan K_c (*Kielland quotient*) dapat digunakan untuk menentukan keselektifan dua atau multi-kation terhadap material penukar ion dimana pada

penelitian ini digunakan zeolit dengan jenis klinoptilolit (4).

Diharapkan dari penelitian ini diperoleh program perhitungan konstanta kesetimbangan, K_a untuk reaksi Cs dengan Na, K, Ca, dan Mg Zeolit.

Dasar teori dan Komputasi

Reaksi pertukaran ion umumnya berlangsung secara bolak balik (reversible), dan terjadi pada dua fase yang berbeda yaitu fase cair dan padat (4,5,6).



Dalam reaksi (1) di atas, pertukaran ion A^{zA+} (counter ion) dalam fase cair terjadi dengan ion B^{zB+} dalam fase padat dalam hal ini adalah zeolit. z_A dan z_B adalah valensi dari kation A dan B, s adalah fase cair dan c adalah fase padat. Ion A disebut juga sebagai "exchangeable ion" yang dapat dipertukarkan dengan ion lain.

Perumusan model matematik data isothermal ekuivalen fraksi kation A sebagai "exchangeable cation atau counter ion dalam larutan adalah :

$$A_s = \frac{Z_A m_A}{Z_A M_A} \quad (2)$$

dan

$$AZ = \frac{Z_A M_A}{Z_A M_A + Z_B M_B} = \frac{Z_A M_A}{CEC} \quad (3)$$

$m_{A,B}$ dan $M_{A,B}$ adalah molaritas (mol/l atau mol/kg) dari kation A dan B dalam fase cair dan fase padat, sedangkan CEC adalah kapasitas tukar kation (eq Kg^{-1}) material penukar ion kering atau meq/gr material penukar ion.

Dalam pertukaran dua kation total normalitas adalah :

$$TN = Z_A M_A + Z_B M_B \quad (4)$$

Bila kesetimbangan tercapai, konsentrasi kation A dan B dalam fase cair atau padat tidak berubah terhadap waktu. Fraksi ekuivalen kation A dalam fase padat (A_c) dinyatakan sebagai $A_c = \text{jumlah eq ion A dalam fase padat} / \text{jumlah total ion A dalam fase padat}$.

Koefisien selektivitas atau faktor pemisahan (separation factor) :

$$\alpha = K_m^{(1/z_A)} (A_z / m_A)^{(z_A - z_B / z_A)} \quad (5)$$

K_m adalah :

$$K_m = \frac{A_z^{z_B} m_B^{z_A}}{B_z^{z_A} m_A^{z_B}} \quad (6)$$

Kielland quotient (K_c) sebagai berikut :

$$K_c = \frac{A_z^{z_B} m_B^{z_A} \Gamma}{B_z^{z_A} m_A^{z_B}} \quad (7)$$

$$\ln K_a = (Z_B - Z_A) + \int \ln K_c dA_z \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ = \frac{-RT}{Z_A Z_B} \ln K_a \quad (9)$$

Jika $\Delta G = 0$ maka reaksi dalam keadaan setimbang, bila negatif reaksi berlangsung ke kanan, dan bila positif berlangsung ke arah kiri. Selanjutnya Entalpi (ΔH) dan Entropi (ΔS) dapat pula dihitung.

$$\Delta H = \left(\frac{RT^2}{Z_A Z_B} \right) d \ln \left(\frac{K_a}{dT} \right) \quad (10)$$

dan

$$\Delta S = \left(\frac{\Delta H - \Delta G^\circ}{T} \right) \quad (11)$$

2. METODE PENELITIAN

Penelitian dilakukan melalui program Komputer dan pemilihan input data berupa :

1. Parameter Debye-Huckel untuk Garam AX dan BX dalam program ditulis AA,AB,BA dan BB untuk temperatur tertentu yang diperoleh dari literatur
2. Muatan ion A, B dan X, yaitu z^{A+} , z^{B+} dan z^{X-}
3. Total normalitas larutan TN
4. Jumlah percobaan atau titik isothermal(N) dengan berbagai fraksi dalam kation dalam larutan dan zeolit, AS dan AC)
5. Polinomial (degree 1-6) yang digunakan untuk perhitungan Ka.

Algoritma Program (4)

1. Mencatat Input Program Parameter Debye-Huckel untuk :
 - Incoming cation (AA & AB)
 - Outgoing cation (BA & BB)
 Muatan :
 - Incoming cation (ZA)
 - Outgoing cation (ZB)
 - Common cation (ZX)
 Normalitas total (TN)
 Titik-titik Isothermal (AC, AS)
2. Menghitung Molaritas Anion (MX)
 $MX:=TN/ZX$;
3. Menghitung Parameter Termodinamik untuk setiap titik Isothermal
 for N:=1 to ITEMS do
 begin
 $AC:=X[N]$; $BC:=1-AC$;
 $AS0:=Y[N]$; $BS:=1-AS0$;
 $MA:=AS0*TN/ZA$; $MB:=BS*TN/ZB$;

 $n1:=POWER(AC,ZB)$;
 $n2:=POWER(MB,ZA)$;
 $n3:=POWER(BC,ZA)$;
 $n4:=POWER(MA,ZB)$;
 $KM:=n1*n2/(n3*n4)$;
 // Model Debye-Huckel
 // untuk Menghitung Ionic strength (ION)

 $ION:=0.5*(MA*ZA*ZA+MB*ZB*ZB+MX*ZX*ZX)$;

 //Hitung solution phase activity coefficients untuk // incoming dan outgoing cation (LOGAM1, LOGAM2)
 $RI:=SQRT(ION)$;

```

P1:=(-0.5155)*(ZA*ZX)*RI;
P2:=(3291000000)*AA*RI;
Q1:=(-0.5155)*(ZB*ZX)*RI;
Q2:=(3291000000)*BA*RI;
LOGAM1:=P1/(1.0+P2)+AB*ION;
LOGAM2:=Q1/(1.0+Q2)+BB*ION;

```

```

// Model Glueckauf
// untuk Menghitung corrected solution phase
activity coefficients untuk
// incoming dan outgoing cation (LOGAM3,
LOGAM4)
K1:=ZB*(2.0*ZB-ZA+ZX);
K2:=(ZA*(ZB+ZX)*(ZB+ZX))/(ZA+ZX);
K3:=(0.5*ZA*ZB*ZX*(ZA-ZB)*(ZA-
ZB))/(ZA+ZX);
K4:=ZA*(2*ZA-ZB+ZX);
K5:=(ZB*(ZA+ZX)*(ZA+ZX))/(ZB+ZX);
K6:=(0.5*ZA*ZB*ZX*(ZB-ZA)*(ZB-
ZA))/(ZB+ZX);
Y1:=MA/(4.0*ION); Y2:=K4*LOGAM2;
Y3:=K5*LOGAM1;
Y4:=K6/(1.0+1/(SQRT(ION)));
Z1:=MB/(4.0*ION); Z2:=K1*LOGAM1;
Z3:=K2*LOGAM2;
Z4:=K3/(1.0+1/(SQRT(ION)));
LOGAM3:=LOGAM1-(Z1*(Z2-Z3-Z4));
LOGAM4:=LOGAM2-(Y1*(Y2-Y3-Y4));

```

```

// Hitung Gamma
X1:=ZA*(ZB+ZX)*LOGAM4;
X2:=ZB*(ZA+ZX)*LOGAM3;
LOGAM A:=(X1-X2)/ZX;
GAMA:= POWER(10,LOGAMA);
// Hitung Kielland coefficients (KC) dan
// selectivity coefficients (ALPHA)
KC:=KM*GAMA; LOGKC:=Ln(KC);
ALPHA:=(AC*MB)/(BC*MA);
LNKC[N]:=LOGKC;
ACC[N]:=AC;
ASS[N]:=AS0;
end;

```

4. Menjalankan Rutin Curve Fitting untuk memprediksi fungsi Ln(KC)
 PolyFit (xcf, ycf, acoef[sTerms], sig[sTerms], correl[sTerms], nPoints, sTerms);
5. Menghitung Integral dari fungsi hasil curve fitting antara 0 and 1
 $ss:=acoef[0]+acoef[1]/2+acoef[2]/3+acoef[3]/4+acoef[4]/5+acoef[5]/6+acoef[6]/7$;

6. Menghitung $\ln(KA)$ dan Delta G
 $LNKA:=ZB-ZA+ss$;
 $DELTA G:= -$
 $8.314*298*LNKA/(ZA*ZB*1000)$;

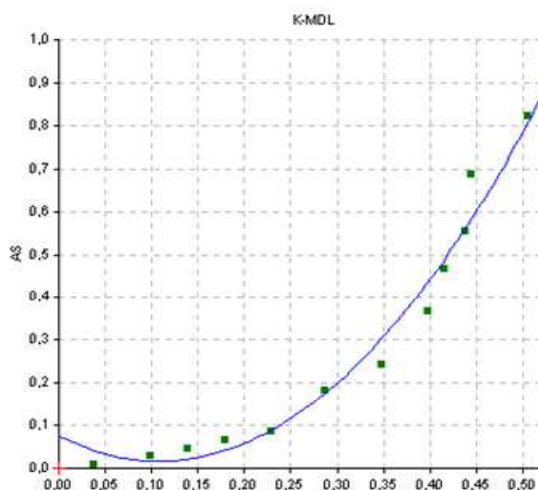
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Ac, fraksi nuklida Cs-137 dalam zeolit K-MDL, dan As adalah fraksi Cs-137 dalam larutan dengan total normalitas 0,01 N dengan 13 variasi konsentrasi yang diperoleh dari percobaan “batch” pada temperatur kamar, dapat dilihat pada tabel 1

Tabel 1. Input dan hasil perhitungan fitting As calc

No	Ac	AS	As calc	Residual
1	0,0369	0,0092	0,0418	0,0325
2	0,0985	0,0308	0,0165	-0,0143
3	0,1385	0,0461	0,0204	-0,0257
4	0,1785	0,0677	0,0405	-0,0272
5	0,2277	0,0862	0,0872	0,0010
6	0,2862	0,1846	0,1743	-0,0103
7	0,3477	0,2431	0,3030	0,0599
8	0,3969	0,3692	0,04334	0,0642
9	0,4154	0,4677	0,4886	0,0209
10	0,4369	0,5538	0,5573	0,0034
11	0,4431	0,6892	0,05778	-0,1115
12	0,5046	0,8215	0,8035	-0,0180
13	0,5323	0,8923	0,9174	0,0251

Selanjutnya berdasarkan tabel di atas dibuat kurva fitting untuk pangkat 2 AC vs. AS seperti terlihat pada gambar di bawah :



Gambar 1. Kurva fitting untuk AC^2 vs. AS

Mengamati tipe kurva tersebut yang melengkung ke arah Ac, suatu indikasi bahwa zeolit MDL cenderung menyerap Cs-137 atau zeolit selektif terhadap Cs (dibandingkan terhadap K).

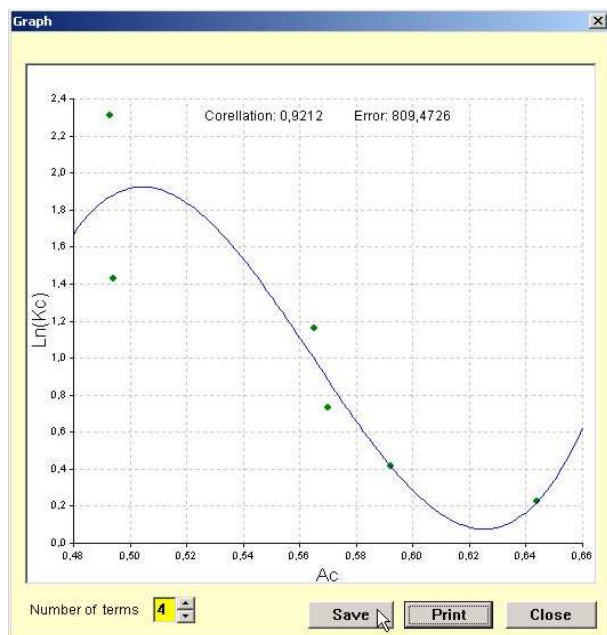
Aplikasi Program

Point	AC	AS	MA	MB	ION	KM	GAMMA	KC	LN(KC)
001	4.9300E-01	8.8000E-02	8.8000E-03	9.1200E-02	1.0000E-01	1.0077E+01	9.9820E-01	1.0059E+01	2.3085E+00
002	4.9400E-01	1.8900E-01	1.8900E-02	8.1100E-02	1.0000E-01	4.1882E+00	9.9820E-01	4.1817E+00	1.4307E+00
003	5.6500E-01	2.8900E-01	2.8900E-02	7.1100E-02	1.0000E-01	3.1954E+00	9.9820E-01	3.1897E+00	1.1599E+00
004	5.7000E-01	3.8900E-01	3.8900E-02	6.1100E-02	1.0000E-01	2.0821E+00	9.9820E-01	2.0783E+00	7.3156E-01
005	5.9200E-01	4.8900E-01	4.8900E-02	5.1100E-02	1.0000E-01	1.5163E+00	9.9820E-01	1.5139E+00	4.1444E-01
006	6.4400E-01	5.9000E-01	5.9000E-02	4.1000E-02	1.0000E-01	1.2571E+00	9.9820E-01	1.2548E+00	2.2700E-01

Gambar 2. Hasil Perhitungan $\ln(Kc)$

Terms	Coef0	Coef1	Coef2	Coef3	Coef4	Coef5	Coef6	Corr	Error
2	7.662	-11.820	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.9028	1.58
3	18.370	-50.330	34.300	0.000	0.000	0.000	0.000	0.9120	19.720
4	-362.600	1977.000	-3541.000	2090.000	0.000	0.000	0.000	0.9212	809.47
5	4.923E4	-3.47E5	9.141E5	-1.067E6	4.659E5	0.000	0.000	0.9532	61174.1
6	8.926E5	-7.918E6	2.804E7	-4.954E7	4.368E7	-1.538E7	0.000	0.9995	89171.1

Gambar 3. Hasil Curve Fitting $\ln(kc)$



Gambar 4. Contoh Grafik Hasil Curve Fitting
Ln(kc) pangkat 3 (3).

4. Thamzil Las, 1989, “ *Use of Zeolite For Nuclear Waste Treatment*”, PhD Thesis, University of Salford, Manchester, UK.
5. Annonim, 1976, “*The Theory and Practice of Ion Exchange*”, Int. Conf. University of Cambridge , Society of Chemical Industry”, London.
6. Helfferich, F., 1962, “ *Ion Exchange* ”, McGraw-Hill, New York, USA.

4. KESIMPULAN

Program ini merupakan salah satu cara pemecahan persoalan selektivitas kation yang dalam proses penukar ion melibatkan berbagai jenis kation dimana satu sama lain berkompetisi.

Dengan menghitung ΔG , maka percobaan cukup dilakukan dengan cara sederhana dengan mencampurkan material penukar ion atau adsorben dengan cairan limbah secara "batch" (bukan dengan teknik kolom) sehingga terjadi pemekatan kontaminan dalam penukar ion.

Pengukuran dengan ΔG telah memberikan penghematan waktu untuk merancang penelitian skala besar menggunakan data-data hasil komputasi dengan syarat kepekatan cairan di bawah 0,1 N.

DAFTAR PUSTAKA

1. Smith, J.V., 1988, *Zeolites*, 4:309.
2. Dyer A, 1984, *Chemistry and Industry*, 7 : 241.
3. Paterson R., 1969, “*An Introduction to Ion Exchange* ”, Heyden & Son Ltd, AERE, Harwell.